

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-192357

(43) 公開日 平成6年(1994)7月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 8/04	N B C	8416-4 J		
C 0 8 H 5/04	N V F	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-361954	(71) 出願人	591277430 京都木材資源開発協同組合 京都府京都市南区吉祥院仁木ノ森町50番地
(22) 出願日	平成4年(1992)12月24日	(72) 発明者	河野 剛 京都市南区吉祥院仁木ノ森町35番地 ルシ オン507

(54) 【発明の名称】 木粉ノボラック樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来、融点が高く各種用途への適用が困難であった木粉ノボラック樹脂を木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍の範囲内で調節することにより、融点の低いものに調整して、用途に適応した実用性の高い樹脂原料を提供する。

【構成】 各種木粉にフェノール類を少量の酸の存在下で反応させて得られる樹脂状物質において、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍とすることにより得られる融点が60～100℃の木粉ノボラック樹脂およびその製造方法。

(2)

特開平6-192357

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】各種木粉にフェノール類を少量の酸の存在下で反応させて得られる樹脂状物質において、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍とすることにより得られる融点が60～100℃であることを特徴とする木粉ノボラック樹脂。

【請求項2】各種木粉にフェノール類を少量の酸の存在下で反応させる樹脂状物質の製造方法において、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍とすることを特徴とする融点60～100℃の木粉ノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、融点が低く、加工法および流動性にすぐれた木粉ノボラック樹脂およびその製造方法に関するものであり、特に成型材料用およびコーテッドサンド用に好適な樹脂原料を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】各種木粉とフェノール類との反応によって木粉樹脂を製造することは公知であり、その方法として無触媒高压法（特開昭61-261358号公報、特開平3-590355号公報および特開平3-126728号公報参照）および酸触媒常圧法（特公昭61-26977号公報および特願平2-175578号参照）がある。

【0003】両者を比較すると、前者は設備費が高額となり、作業工程上のトラブルが起こりやすい等製造上の困難がある。また木粉樹脂の物性面でも、力学的強度、耐アセトン性等で前者によるものは後者のものより劣っており、今日、後者の優位性が、一般的に認められるようになってきた。

【0004】しかしながら後者によるものも、従来法においては力学的強度、耐アセトン性において、市販のノボラック樹脂より劣っている。その主な原因は、木粉樹脂の融点が120～140℃であり、通常の硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）による架橋反応温度より高く、流れの悪いうちに架橋反応が起こり始め、硬化反応が不均一となることにあった。

【0005】そこで、本特許出願人らは、木粉樹脂の融点を下げるために、樹脂中に残存する未反応フェノール類を一部可塑剤として残す方法（特願平3-328078号参照）を開発した。この方法により軟化点は35～110℃となり成形材料用樹脂としての性能にある程度の向上が見られた。しかしコーテッドサンド用樹脂としての利用には効果がなく、融着点は高く、流れも悪かった。さらに未反応フェノール類の影響でゲルタイムが異常に速いという問題が生じ、環境への悪影響ということからも、好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これまで木粉樹脂の化学構造の研究は、ほとんどなく、フェノールと木粉分解物との結合形態は解明されていなかった。従来説として、セルロース等の水酸基にフェノールが置換したものであるとする説、セルロース類がヒドロキシメチルフルフラール等に分解された後に、フェノールとの反応によって置換フェノール型生成物になるとする説等があるが、いずれも推論の域を出ない。

【0007】従来フェノールの仕込量を増大することは、木粉の利用率を下げるだけでなく、樹脂生成物の物性にもよい影響を及ぼさないと考えられていた。例えば前述のセルロース等の水酸基にフェノールが多量に置換するという説にたてば、仕込フェノール量を増やせばフェノールが多量に置換するため分子量は増大することになる。これまでの研究の多くは、木粉の利用率の増大に関心が向けられ（例えば特願平3-126728号参照）、フェノールの仕込率の増大には注意が払われなかった。従来法では、一般にフェノールの対木粉仕込比は2.5倍以内で行われていた。

【0008】本発明者は、フェノールの対木粉仕込比2.5～100倍までのフェノール過剰下で詳細な研究を行ったところ、フェノールの仕込比を増大するとそれに伴って平均分子量が減少する傾向を見出した。詳しく述べれば、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分子量分布の分析において、フェノール仕込比100倍の大過剰下で分子量数百のフェノールの2核体らしき顕著なピークが見られた。フェノール仕込比を減少させていくと2核体らしきピークが減少し、3核体、4核体らしき高分子領域のピークが規則性をもって増大した。これは木粉樹脂の主成分がフェノールとアルデヒド型木粉分解物との重縮合物であり、フェノールの仕込比によってその平均分子量が決まることを示唆している。また木粉樹脂の融点は、平均分子量の減少に伴い低下する結果が得られた。

【0009】以上、木粉樹脂の化学構造に関して鋭意研究した結果、木粉樹脂の融点はフェノール仕込比を増大させることにより低く調整できることを見出して、本発明に至ったものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、各種木粉にフェノール類を少量の酸の存在下で反応させて得られる樹脂状物質において、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍とすることにより得られる融点が60～100℃であることを特徴とする木粉ノボラック樹脂に関する。

【0011】本発明の第2は、各種木粉にフェノール類を少量の酸の存在下で反応させる樹脂状物質の製造方法において、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍とすることを特徴とする融点60～100℃の木粉ノボラック樹脂の製造方法に関する。

(3)

特開平6-192357

3

【0012】本発明における各種木粉としては、スギ、カラマツ、カバ、ブナのような一般的な針葉樹、広葉樹の製材鋸屑や間伐材の木粉などであり、細かくされた木片を含むものとする。

【0013】フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール等、好ましくはフェノールである。本発明においては、木粉に対するフェノール類の重量仕込比は3.5～50倍であるが、この仕込比を調節することにより所定の融点をもつ木粉ノボラック樹脂を容易に製造することができる。例えば融点80～100℃の成形材料用樹脂原料として好適な樹脂を得るためには木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～8倍、好ましくは4～5倍にする。また融点60～75℃のコーテッドサンド用樹脂原料として好適な樹脂を得るためには、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を5～50倍、好ましくは5～8倍にするとよい。

【0014】本発明における酸としては、硫酸、リン酸、塩酸、真化水素酸などの無機酸が好ましく、特に硫酸が望ましい。酸の添加量は、例えばフェノール類に対して0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%である。また反応温度は、一般に100～200℃、好ましくは120～180℃である。

【0015】

【作用】従来、フェノール仕込比の増大は、木粉利用率を減少させると考えられていた。しかしながら本発明者の研究によって、仕込フェノール量の増加は、主に未反応フェノール量をも増加させ、木粉ノボラック樹脂中のフェノール割合は余り変わらないことがわかった。例えばフェノール/木粉比率3倍のものと6倍のものとを比較すると、得られる木粉ノボラック樹脂の重量は木粉1に対して前者が2.1倍、後者が2.3倍であり両者の差はわずかである。従って未反応フェノールを回収することによって、原料費の増加はわずかにおさえることができる。

【0016】本発明では、1回の仕込みで液が十分に浸透し、反応が円滑に進行するため、酸触媒の量を減らし、反応時間を短縮することが可能である。

【0017】また本発明では、木粉ノボラック樹脂そのものが架橋反応温度で十分に流動性をもち、しかも架橋反応に加わるのが2核体以上のフェノール重縮合物であるため、物理的性能の向上が可能となる。

4

【0018】

【実施例1】攪拌器、温度計、蒸留用リービッヒコンデenserおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず100重量部のスギーベイトガ混合木粉を仕込み次で400重量部の融解したフェノールに、4重量部の硫酸を溶解させたものを添加した。添加終了後、攪拌を続けながら130～150℃で3時間反応させた。次に水酸化ナトリウムで中和し、減圧にし最高210℃の温度で未反応フェノールを溜去したところ、重量平均分子量1030、融点95℃の木粉ノボラック樹脂220重量部を得た。

【0019】該樹脂100重量部、スギ木粉130重量部、ヘキサメチレンテトラミン25重量部、ステアリン酸亜鉛3重量部および水酸化カルシウム6重量部の混合粉を用い、10kgf/mm²、150℃で加熱加圧して得た試験片をJISK6911 5.17に準拠して測定した結果、曲げ強さは、9.0kgf/mm²（試験片4個の平均）であった。

【0020】従来法（特願平2-175578号）で、木粉に対するフェノールの仕込比率を2.4倍によるものを、同様に試験したところ、曲げ強さは、6.2kgf/mm²（試験片4個の平均）であった。また特願平3-328078号の方法による未反応フェノール15重量%のものを、同様に試験したところ曲げ強さは8.6kgf/mm²（試験片4個の平均）であった。以上の結果、本発明による木粉ノボラック樹脂は、成形材料用樹脂原料として好適であることが判明した。

【0021】

【実施例2】仕込量を、スギーベイトガ混合木粉100重量部、フェノール600重量部および硫酸3重量部とする以外は、実施例1と同じ条件で反応させたところ重量平均分子量820、融点72℃の木粉ノボラック樹脂230重量部を得た。

【0022】該樹脂と、市販のコーテッドサンド用ノボラック、従来法によるもの（リグラックN）、特願平3-32807号による未反応フェノール16重量%のもの（リグラック15）および未反応フェノール22重量%のもの（リグラック19）との、コーテッドサンド用樹脂としての樹脂特性の試験結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

		未反応フェノール (重量%)	フロー ()	ゲルタイム (秒)	融点 (℃)
実施例2					
比較例	市販ノボラック	2	72	74	72
	リグラックN	2	測定不能	測定不能	142
	リグラック15	16	14	15	81
	リグラック19	22	17	20	82

(4)

特開平6-192357

5

【0024】以上の結果、本発明による木粉ノボラック樹脂は、融点が低く、流動性が良好でゲルタイムが適切であり、コーテッドサンド用樹脂原料として好適であることが判明した。

【発明の効果】木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～50倍の範囲内で調節することにより、60～100℃の低融点をもつ木粉ノボラック樹脂を用途に応じて容易に製造することができる。例えば融点80～

6

100℃の成形材料用樹脂原料として好適な樹脂を得るためには、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を3.5～8倍、また融点60～75℃のコーテッドサンド用樹脂原料として好適な樹脂を得るためには、木粉に対するフェノール類の重量仕込比を5～50倍ることにより、それぞれの用途に適応した樹脂が容易に得られる。